

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

Numéro de publication:

**0 414 620 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**(21) Numéro de dépôt: **90420382.5**(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C22C 1/04, C22C 23/02,  
C23C 4/18**(22) Date de dépôt: **21.08.90**(30) Priorité: **24.08.89 FR 8911356**(43) Date de publication de la demande:  
**27.02.91 Bulletin 91/09**(84) Etats contractants désignés:  
**CH DE FR GB IT LI NL SE**(71) Demandeur: **PECHINEY RECHERCHE**  
(Groupement d'Intérêt Economique régi par  
l'Ordonnance du 23 Septembre 1967)  
**Immeuble Balzac**  
**10, place des Vosges**  
**F-92400 Courbevoie, La Défense 5(FR)**(72) Inventeur: **Faure, Jean-François**  
**21, rue Général Rambaud**  
**F-38500 Voiron(FR)**  
Inventeur: **Nussbaum, Gilles**  
**27, chemin des Alps**  
**F-38100 Grenoble(FR)**  
Inventeur: **Regazzoni, Gilles**  
**1, rue Saint François**  
**F-38100 Grenoble(FR)**(74) Mandataire: **Séraphin, Léon et al**  
**PECHINEY 28, rue de Bonnel**  
**F-69433 Lyon Cedex 03(FR)**(54) **Procédé d'obtention d'alliages de magnésium par pulvérisation-dépôt.**

(57) Procédé économique d'obtention d'alliage de magnésium ayant des caractéristiques mécaniques améliorées, notamment une charge à la rupture d'au moins 290 MPa et un allongement d'au moins 5%, caractérisé en ce qu'on forme par pulvérisation et dépôt sous forme massive un lingot de composition pondérale suivante :

Al	2 - 9 %
Zn	0 - 4 %
Mn	0 - 1 %
Ca	0,5 - 5 %
TR	0 - 4 % (Terres Rares)

avec des impuretés principales, le reste étant en magnésium et qu'on fait subir au dit lingot un traitement de consolidation par déformation à chaud entre 200 et 350 °C, et alliages obtenus par le procédé constitués d'une matrice homogène de magnésium de taille de grains comprises entre 3 et 25 µm et de particules de composés intermétalliques.

**EP 0 414 620 A1**

## PROCEDE D'OBTENTION D'ALLIAGES DE MAGNESIUM PAR PULVERISATION-DEPOT

### DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un procédé économique d'obtention d'un alliage de magnésium ayant des caractéristiques mécaniques (résistance à la rupture supérieure à 290 MPa, l'allongement à la rupture étant généralement d'au moins 5%) et des propriétés relatives à la corrosion améliorées, et l'alliage obtenu par ledit procédé.

### ETAT DE LA TECHNIQUE

10

On a cherché à améliorer les caractéristiques mécaniques des alliages commerciaux à base de magnésium (par exemple du type AZ91, selon la norme ASTM, ou du type GA9, selon la norme française NF A02-004) obtenus par coulée conventionnelle, filage et éventuellement traitement de recuit. Pour obtenir une amélioration des caractéristiques mécaniques, il est connu d'utiliser une technique de solidification rapide consistant à fondre l'alliage, à le refroidir très rapidement en le coulant, par exemple, sur un tambour énergiquement refroidi, et à le consolider, par exemple, par filage. Ce type de procédé est difficile et délicat à mettre en oeuvre, notamment à grande échelle, et conduit à des alliages chers.

15

Il est connu également d'obtenir de bonnes caractéristiques mécaniques en utilisant des alliages du type ZK60 (norme ASTM) contenant du zirconium, obtenus par coulée conventionnelle, filage et éventuellement recuit, mais l'emploi d'un tel élément est également onéreux.

20

Compte-tenu de ce qui précède, la demanderesse a précisément recherché à utiliser des moyens ou procédés plus simples, et ainsi plus économiques, permettant d'améliorer de façon significative les propriétés, en particulier les caractéristiques mécaniques et la tenue à la corrosion, des alliages, à base de magnésium obtenus par coulée conventionnelle.

25

### OBJET DE L'INVENTION

Compte tenu de ce qui précède, la demanderesse a cherché à mettre au point un procédé économique d'obtention d'un alliage à base de magnésium ayant des caractéristiques mécaniques améliorées, notamment une résistance à la rupture supérieure à 290 MPa, mais particulièrement d'au moins 330 MPa, tout en ayant un allongement à la rupture d'au moins 5% et une très bonne tenue à la corrosion.

30

Ce procédé est caractérisé en ce qu'on forme par pulvérisation et dépôt sous forme massive (procédé généralement connu sous le nom de "spray deposition"), un lingot de composition pondérale suivante :

35

40

Al	2 - 9 %
Zn	0 - 4 %
Mn	0 - 1 %
Ca	0,5 - 5 %
TR	0 - 4 % (Terres rares)

avec les teneurs suivante en impuretés principales:

45

50

Si	< 0,6 %
Cu	< 0,2 %
Fe	< 0,1 %
Ni	< 0,01 %

le reste étant du magnésium

et qu'on fait subir au dit lingot un traitement de consolidation par déformation à chaud entre 200 et 350 °C.

Un autre objet de l'invention est l'alliage obtenu par le procédé selon l'invention, alliage caractérisé par une matrice homogène de magnésium dont la taille de grains est comprise entre 3 et 25  $\mu\text{m}$  comportant des particules de composés intermétalliques, préférentiellement précipités aux joints de grains, du type  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ,  $\text{Al}_2\text{Ca}$ , Mg-TR, Al-TR de dimensions inférieures à 5  $\mu\text{m}$ . Cette structure demeure inchangée après maintien de 24 heures à 350 °C.

## DESCRIPTION DE L'INVENTION

Selon l'invention, l'alliage contient toujours du calcium et de l'aluminium.

Chacun de ces deux éléments est relativement soluble dans le magnésium à l'état solide. En revanche, leur présence simultanée dans l'alliage entraîne, en général, la précipitation du composé intermétallique  $\text{Al}_2\text{Ca}$  aux joints de grain et dans la matrice, ce précipité étant responsable de l'amélioration des caractéristiques constatées.

Il a la composition préférentielle suivante :

Al	5 - 9 %
Zn	0 - 3 %
Mn	0 - 1 %
Ca	0,5 - 5 %
TR	0 - 4 %

qui est généralement favorable pour éviter la corrosion et est intéressante, en particulier quand l'alliage ne contient pas de TR.

Mais il est particulièrement intéressant d'utiliser la composition suivante :

Al	5 - 9 %
Zn	0 - 3 %
Mn	0 - 0,6 %
Ca	1 - 5 %
TR	0 - 3 %

qui permet généralement d'augmenter les caractéristiques mécaniques grâce à une présence suffisamment élevée de Ca pour accroître la quantité du composé intermétallique  $\text{Al}_2\text{Ca}$  précipité (agent durcissant)

Par TR on entend les Terres-Rares notamment Nd, Ce, La, Pr, le Misch Metal (MM), mais également Y. On peut également utiliser un mélange de ces éléments.

Le procédé consiste à pulvériser l'alliage fondu à l'aide d'un gaz neutre comme Ar, He ou  $\text{N}_2$  à haute pression sous forme de fines gouttelettes liquides qui sont ensuite dirigées et agglomérées sur un substrat refroidi, généralement formé par l'alliage solide lui-même, ou par tout autre métal par exemple l'inox, de manière à former un dépôt massif et cohérent contenant toutefois une faible porosité fermée. Le lingot obtenu peut se présenter sous la forme de billettes, tubes, plaques etc ... dont la géométrie est contrôlée. Une technique de ce type est généralement connue sous le nom de "Spray Deposition".

Ce procédé, bien qu'utilisant la pulvérisation d'un jet d'alliage fondu par un gaz neutre est très différent d'une part des procédés de trempe sur rouleau ou sur tambour, et d'autre part des procédés d'atomisation classiques.

Il se distingue des procédés de trempe sur rouleau par une vitesse de refroidissement beaucoup moins élevée : comprise généralement entre 10K et 10<sup>3</sup>K/seconde pour le procédé utilisé dans la présente invention, et comprise entre 10<sup>4</sup>K à 10<sup>7</sup>K/seconde pour les procédés de trempe sur rouleau et d'atomisation.

Il se distingue, en outre, des procédés d'atomisation classique par le fait que les gouttelettes de métal lorsqu'elles arrivent sur le substrat refroidi ou sur la billette en formation ne sont que partiellement solidifiées. Il subsiste, à la surface de la billette, du métal liquide auquel les gouttelettes semi-liquides viennent s'agglomérer. La solidification complète n'intervient qu'ensuite.

Par ailleurs, dans le procédé de l'invention, la vitesse de solidification est plus rapide que dans les

procédés d'élaboration classiques (par ex. moulage, coulée conventionnelle....) où elle est largement inférieure à 10K/seconde.

Ainsi, selon l'invention, on obtient un produit massif possédant une structure équiaxe à grains fins.

Le lingot ainsi obtenu est transformé par déformation à chaud entre 200 et 350 °C, de préférence par filage et/ou forgeage, mais aussi par HIP (Hot Isostatic Pressing). Il est remarquable que de tels alliages puissent être ainsi transformés à des températures aussi élevées, atteignant 350 °C, tout en conservant d'excellentes caractéristiques mécaniques. Une telle stabilité thermique présente de nombreux avantages, notamment la possibilité d'utiliser une vitesse de filage élevée, des rapports de filage élevés, tout en préservant les bonnes caractéristiques mécaniques obtenues selon l'invention.

Eventuellement en vue d'améliorer leurs propriétés, les lingots consolidés peuvent être soumis à des traitements thermiques, soit par mise en solution suivie de trempe et revenu (traitement T6), soit directement un revenu (traitement T5). Typiquement la mise en solution des alliages se fait par un traitement thermique d'au moins 8 h à 400 °C. Il est suivi d'une trempe à l'eau ou à l'huile, puis d'un revenu par exemple de 16 h à 200 °C pour obtenir une dureté maximale.

Les alliages obtenus selon l'invention ont une structure homogène ayant de préférence une taille de grains comprise entre 3 et 25  $\mu\text{m}$  et comportant des particules de composés intermétalliques précipités préférentiellement aux joints de grains.

On note en particulier que le Ca précipite en général sous forme de composé intermétallique  $\text{Al}_2\text{Ca}$ , c'est-à-dire un composé entre deux éléments d'addition, et que même pour les plus faibles teneurs en Ca il n'est en général que très peu présent en solution solide dans la matrice de Mg et n'est pas observé sous forme de Mg Ca qui est le composé normalement attendu dans un système Mg/Ca.

On note également, comme cela a été dit, la présence de  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ , de Mg-TR et/ou Al-TR selon la nature et la teneur de la ou des terres rares additionnées.

Avec le procédé selon l'invention, on obtient des alliages à base de magnésium ayant d'excellentes caractéristiques mécaniques significativement plus élevées que celles obtenues avec les alliages de l'art antérieur de la coulée conventionnelle, et notamment une résistance à la rupture supérieure à 330 MPa, les éléments d'addition apportant de plus une meilleure stabilité en température et une amélioration de la tenue à la corrosion. En particulier la perte de poids constatée avec les alliages de l'invention après trempage dans une solution aqueuse à 5 % (poids) de NaCl, exprimée en mcd (milligramme par  $\text{cm}^2$  et par jour) ne dépasse pas 0,8 mcd alors que pour un AZ91 conventionnel brut de filage, elle peut atteindre 2 mcd. Généralement la corrosion observée est parfaitement homogène et uniforme, et évite ainsi la présence de piqures ou de zones préférentielles de corrosion qui peuvent être à l'origine de zones préférentielles de rupture.

Le procédé selon l'invention est, en outre, plus économique, grâce entre autres à une productivité plus élevée, et plus sûr que les procédés de trempe sur rouleau ou d'atomisation car la manipulation de produits divisés est supprimée.

Enfin, les produits obtenus ne contiennent ni oxydes ni hydrates susceptibles de créer des porosités ou des inclusions. Il en résulte une meilleure santé métallurgique qui se traduit par une amélioration des propriétés de tolérance aux dommages (fatigue, tenacité, ductilité) par rapport aux alliages ou conventionnels ou obtenus par solidification rapide et/ou métallurgie des poudres.

## EXEMPLES

Les exemples suivants illustreront les caractéristiques mécaniques et les propriétés de résistance à la corrosion en milieu NaCl obtenues selon l'invention.

### EXEMPLE 1

On a utilisé différentes formulations d'alliages qui, après avoir été mis sous forme liquide, ont été pulvérisés à l'aide d'argon ou d'azote et déposés sur un substrat collecteur en inox distant de 600 mm pour former des billettes de 150 mm de diamètre. La distance de 600 mm est maintenue constante au cours du dépôt et le collecteur est animé d'un mouvement de rotation autour de son axe. L'atomiseur oscille par rapport à l'axe de rotation du collecteur. La vitesse de refroidissement est d'environ  $10^2 \text{ K/sec}$ .

Le débit de gaz est d'environ  $3,1 \text{ Nm}^3/\text{kg}$  et le débit de liquide d'environ 3 à 4 kg/min. ; ils sont identiques d'un essai à l'autre.

Les billettes obtenues sont ensuite consolidées par filage à 300 °C avec un rapport de filage de 20 et

## EP 0 414 620 A1

une vitesse d'avancée du pilon de 1 mm / sec.

Le tableau 1 regroupe les résultats obtenus :

TYS (0,2) représente la limite élastique mesurée à 0,2 % d'allongement en traction ; elle est exprimée en MPa.

5 UTS représente la charge de rupture ; elle est exprimée en MPa.

e représente l'allongement à la rupture et est exprimé en %

Corrosion : - la perte de poids exprimée en mg/cm<sup>2</sup>/jour (mcd), observée après immersion de l'échantillon dans une solution à 5% de NaCl pendant 3 jours.

10 - l'aspect de la corrosion.

TABLEAU 1

15	N° ESSAI	1	2	3	4	5	hors invention	
							6	7
	Composition de l'alliage % poids (1)						(AZ91)	(AZ91)
20	Al	5	9	8,5	7	7	8,5	8,5
	Zn	3	0	0,6	1,5	1,5	0,6	0,6
	Mn	0	0	0,2	0	1	0,2	0,2
	Ca	2,5	2,5	2	4,5	4,5	0	0
	TR (2)	2,0	2,0	0	1,0	0	0	0
25	Température de filage °C	300	300	300	300	300	200	210
	TYS (0,2) Mpa	346	381	305	435	381	226	307
	UTS MPa	382	423	365	480	422	313	389
30	e %	22,3	18,0	9,5	5	8,8	15,6	16,5
	Corrosion: perte de poids mg/cm <sup>2</sup> /j	0,25	0,80	0,08	0,25	0,4	0,5	0,5
	Type de corrosion	uniforme	filiforme	uniforme	uniforme	uniforme	filiforme	filiforme

(1) Le solde étant du magnésium

35 (2) La terre rare utilisée dans ces exemples est Nd

Dans le tableau les essais 1 à 5 illustrent l'invention, tandis que les essais 6 et 7 donnent des résultats hors invention.

40 L'essai 6 est relatif à un alliage du type AZ91 obtenu par coulée conventionnelle et filage, tandis que l'essai 7 est relatif au même type d'alliage obtenu par pulvérisation-dépôt et filage. On peut remarquer que ces alliages sont proches de l'AZ80 qui est l'alliage de corroyage type (comme l'alliage ZK60 contenant Zr), réputé donner les meilleures caractéristiques mécaniques après filage, selon l'art antérieur.

45 On voit que les alliages selon l'invention donnent des caractéristiques mécaniques significativement supérieures à celles des alliages hors invention, bien que le filage ait eu lieu à une température de 300 °C moins favorable que les 200 °C des essais 6 et 7, pour l'obtention de bonnes caractéristiques mécaniques. Par ailleurs on note que selon l'invention on peut simultanément réduire la perte de poids due à la corrosion jusqu'à un facteur 5 ou 6 tout en ayant une corrosion uniforme (essai 3), et que l'emploi des T.R. permet un accroissement des caractéristiques mécaniques avec une corrosion également uniforme (essais 1, 4).

50 En comparaison, on voit que l'alliage conventionnel (essai 6) et l'alliage commercial obtenu par pulvérisation-dépôt (essai 7) ont des caractéristiques mécaniques et/ou une résistance à la corrosion (perte de poids et/ou aspect) inférieures à celles de tous les alliages selon l'invention.

### EXEMPLE 2

On a mesuré sur quatre alliages :

- la charge de rupture UTS
- la ténacité par le facteur  $K_{IC}$  (essai dit "short bar")
- la limite de fatigue : contrainte à imposer pour rompre un échantillon après  $10^7$  cycles de flexion rotative et calculé le rapport d'endurance : rapport de la limite de fatigue sur la charge de rupture.

5 Les deux premiers alliages sont fabriqués selon l'invention : ce sont les alliages 3 et 4 du tableau 1. Le troisième est un alliage AZ80 conventionnel. Le quatrième a la composition de l'alliage 3, mais a été solidifié rapidement par trempe sur rouleau, puis consolidé par filage.

Le résultat des mesures figure dans le tableau 2 ci-après :

10

TABLEAU 2

15

	UTS (MPa)	Ténacité (MPa $\sqrt{m}$ )	limite de fatigue (MPa)	Rapport d'endurance
20 selon invention (Alliage 3 (AZ 91+2%Ca	365	35	170	0,47
(Alliage 4	480	30	215	0,45
25 AZ 80 conventionnel	380	29	160	0,42
30 AZ 91+2%Ca solidification rapide	452	19	175	0,39

On constate que les alliages mis en oeuvre selon l'invention ont :

- une charge de rupture supérieure ou égale à celle des alliages conventionnels, mais inférieure ou égale à celle des alliages obtenus par solidification rapide;
- une ténacité supérieure à celle des alliages obtenus par les deux autres procédés de mise en oeuvre;
- une limite de fatigue généralement supérieure, ou au moins du même ordre de grandeur, que celle des alliages conventionnels ou solidifiés rapidement;
- un rapport d'endurance significativement supérieur à celui des alliages conventionnels ou solidifiés rapidement

### Revendications

- 45 1. Procédé économique d'obtention d'alliage de magnésium ayant des caractéristiques mécaniques améliorées, notamment une charge à la rupture d'au moins 290 MPa et un allongement d'au moins 5%, caractérisé en ce qu'on forme par pulvérisation et dépôt sous forme massive un lingot de composition pondérale suivante :

50

Al	2 - 9 %
Zn	0 - 4 %
Mn	0 - 1 %
Ca	0,5 - 5 %
TR	0 - 4 % (Terres Rares)

55

avec les teneurs suivantes en impuretés principales

# EP 0 414 620 A1

Si	< 0,6 %
Cu	< 0,2 %
Fe	< 0,1 %
Ni	< 0,01 %

5

le reste étant du magnésium

et qu'on fait subir au dit lingot un traitement de consolidation par déformation à chaud entre 200 et 350 ° C.

10 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la composition pondérale est la suivante

Al	5 - 9 %
Zn	0 - 3 %
Mn	0 - 1 %
Ca	0,5 - 5 %
TR	0 - 4 %

15

20 les impuretés restant les mêmes et le solde étant de magnésium.

3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la composition pondérale est la suivante

Al	5 - 9 %
Zn	0 - 3 %
Mn	0 - 0,6 %
Ca	1 - 5 %
TR	0 - 3 %

25

30

les impuretés restant les mêmes et le solde étant de magnésium.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que les TR sont choisies parmi l'Y, Nd, Ce, La, Pr ou le Misch Metal (MM).

35 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la pulvérisation est effectuée par un gaz neutre tel que Ar, He, N<sub>2</sub>.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que lors du dépôt la vitesse de refroidissement est comprise entre 10K/sec et 10<sup>3</sup>K/Sec.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le traitement de consolidation est effectué par filage, forgeage ou une combinaison des deux.

40 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce qu'on soumet le lingot consolidé à un traitement thermique de mise en solution des éléments d'addition, suivie de trempe et revenu, ou revenu seul, en vue d'améliorer encore les caractéristiques mécaniques.

9. Alliage obtenu par l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce qu'il est constitué d'une matrice homogène de magnésium de taille de grains comprise entre 3 et 25 µm et de préférence entre 5 et 15 µm et de particules de composés intermétalliques du type Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Al<sub>2</sub>Ca, Mg-TR, Al-TR, de dimensions inférieures à 5 µm préférentiellement précipitées aux joints de grains.

50

55



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 90 42 0382

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	DE-B-1 259 578 (THE DOW CHEMICAL CO.) * Revendications 1,2; page 1, colonne 2, ligne 30; page 3, colonne 5, lignes 31-41; page 4, colonne 7, lignes 11-46 * - - - -	1-7,9	C 22 C 1/04 C 22 C 23/02 C 23 C 4/18
A	US-A-2 630 623 (D.S. CHISHOLM) * Revendications 1-3; exemple 1; colonne 8, lignes 49-75 * - - - -	1,4-7	
A	GB-A-6 908 53 (THE DOW CHEMICAL CO.) * Revendications 1-11; page 9, colonne de gauche, lignes 26-32 * - - - -	1,5,7,8	
A	EP-A-0 219 628 (ALLIED CORP.) * Revendications 1,11; page 4, colonne de gauche, no. 5, lignes 38-46 * - - - -	9	
A	US-A-3 826 301 (R.G. BROOKS) - - - -		
A	GB-A-8 479 92 (M.J. FUCHS) - - - -		
A	FR-A-1 553 314 (NORSK HYDRO-ELEKTRISK KVAELSTOF TOFAKTIESELSKAB) - - - - -		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)  C 22 C C 23 C
Lieu de la recherche  La Haye		Date d'achèvement de la recherche  15 novembre 90	Examineur  ELSEN D.B.A.
<div>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</div> <div>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention</div> <div>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- &amp; : membre de la même famille, document correspondant</div>			